PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

04-191701

(43) Date of publication of application: 10.07.1992

(51)Int.Cl.

G02B 1/12 C08J 7/04 C08J 7/18

C08L 27/12 C08L 83/04 C09D 5/00 C09D183/04 BEST AVAILABLE COPY

(21)Application number: 02-324149

(71)Applicant: NISHIKAWA AKIFUMI

ASAHI OPT:KK

NIPPON HEKISOU KK TODOROKI SANGYO KK

(22)Date of filing:

26.11.1990

(72)Inventor: NISHIKAWA AKIFUMI

TOMOTA SHIGERU KAGEI KAZUNORI

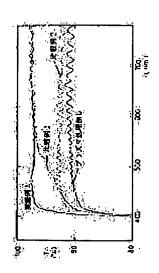
TSUJIHATA KAZUHIKO SAKAGOSHI NOBUYUKI

(54) ANTIREFLECTION OPTICAL MATERIAL AND ITS MANUFACTURE

(57)Abstract:

PURPOSE: To dispense with skillfulness, a complex device and complicated operation by applying low temperature plasma processing to the material surface of a transparent high molecular material, and by improving transmissivity of light on a wavelength band 400 - 500nm.

CONSTITUTION: The material surface of a transparent high molecular material is low-temperature-plasmaprocessed simultaneously with a fluorine organic high molecular compound. In this case, a silicone hard coat material is etched in the surface territory, and a



Searching PAJ Page 2 of 2

antireflection film of porous layers made of SiOx and FxC-SiOx of low refractive index is manufactured by way of decomposing it. Visible radiation, especially transmissivity of light on a wavelength band 400 - 500nm of an antireflection optical material of porous layers acquired in this way is very large in comparison with other wavelength bands and its reflectance is small. In this case, high temperature of vacuum deposition and high vacuum of ion plating are not required, and there is neither complexity of a device nor complication of operation.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

即日本国特許庁(JP)

① 特許出願公開

⑩公關特許公報(A) 平4-191701

Mint. Ci. 5 G 02 B C 08 J 1/12 7/04 7/18

庁内整理番号 織別記号

❸公開 平成4年(1992)7月10日

7820-2K 7258-4F

7258-4F **※**

請求項の数 10 (全8頁) 審査請求 有

公発明の名称 反射防止光学材料およびその製造法

> 題 平2-324149 ②特

願 平2(1990)11月26日 **您出**

福井県勝山市本町4丁目4-5 昭 文 111 個発 明 者 茂 福井県福井市宝永 1 丁目34-7 ⑦発 明 者 友 Æ 和 巌 福井県丹生郡朝日町西田中12-28 井 勿発 明 앐 福井県坂井郡丸岡町山口52-9 初 彦 鮨 伊発 明 釷 福井県丹生部清水町 グリーンハイツ10丁巨137 信行 @発 明 越 福井県勝山市本町4丁目4-5 昭文 ②出 願 遒 -)((福井県福井市日之出5丁目3-23 株式会社アサヒオブチ 勿出 類 福井県福井市日之出5丁目3-23 の出 願 人 日本壁装株式会社 嘉産業株式会社 福井県福井市毛矢3丁目2-4 の出 頤 人 最終頁に続く

1. 此明の名称

反射防止光学材料およびその製造法

- 2. 特許請求の憂弱
 - i. 透明な高分子材料の個材表面を低温プラス マ 処理 し、 400mm~ 500mm 収 扱 帯 に おけ る 光 の 透透單向上を移版とする反射的止光学材料岩 よひその鉄路法。
 - 2. 遊明な高分子材料が合成市分子からなるフ イルムおよびブラスチックで代表される団は 物質である特許様式の範囲第1項記載の反射 防止先学材料およびその製造法。
 - 3. お付表面が、存機ケイ素化合物からなるコ ーティング材によって処理された果材である 传许额 米 の 範囲 第 1 項 記 敷 の 反 射 防 止 先 学 材 好およびその製造法。
 - 官権ケイが化合物が下記の一般式(1)

(式中R:は次素数!~6の炭化水煮基

R . - Š I — (Q R ²) ,...

シ碁を有する有機基、R?は炭素取り~6 の政化水器家、P)は改量作1~6の成化 水面基、アルコモシルフルキル書または水 素原子で、 m は 0 または 1 を表す。) で示される1種もしくは2種以上である特件 新水の範囲集る指記数の反射防止光学材料と 5. コーティングはが有当かく最化合物(一般

ヒニル果、 メタクリロチンをまたはエポキ

- 式1)のモノマーおよびポリマーで、 3 官能 性ポリオルガノシロキサンモ主 取分とするケ イ緊負系化合物である特件請求の範囲第3項 記載の気制防止光半材料およびその製造物。
- 6. 低温ブラズマ処理が、プラスマ状態中で含 フッ素育機器分子化合物と無材とを同時に行 なう気理である特性鮮泉のあり項記載の反射 防止光学材料およびその緊急は

以下东白

特間平4-191701(2)

7. 含ファ雲背機高分子化合物が、一般気(目)

「「RINTERSON RESTANCE TO THE TEST OF THE

- 8. 高分子対対が振端、不線布、フィルム、 ブラスチックで代表される固体物質である 特許無求の範囲常で項記数の反射防止光学 材料およびその観音法。
- g. ブラズマ 依原が、 高周 取放 電 またはマイクロ 放放 電 により ガス圧 0-01~ i 0 tec r 卒 報合性 ガスの 存在 下に if カれる 保 得 ブラズマ 総封で ある 特許 講文の 裏 6 項 足 戦の 変 射 動 止 光学材料 および その 製造 法。
- !O. 非量合性ガスが、 キフッ無系ガスでも うにそれるの混合ガスである特许温水の基

9 項記載の反射防止共学が移出よびその製 選出。

3. 負明の詳細な説明

我明の技術分野

本発明は、透明なブラスチック、フィルムに 代表される高分子材料の素材表質における元、 特に400cg~500ce収長等における元の透過器向 上と良射率低減を特象とした反射防止光学科科 およびその製造法に同するものである。

更に詳しくは、ハードコートされた、 透明な高分平無神を 無確物、 特に 金螺箔 を 高者 すること なく、 低出 ブラズマ 処理すること のみによって 業材 義面に 反射筋 止機 他 を 付与 した反射筋 止 允生材料 を 提 後する ものである。

従来核药

大学機器に使われるレンズおよび意なとは必ずフレネル反射あるいはゴースト 現本 〈化学と工業〉第34巻171(1981、No8)が 関〉が起きるので、反射防止機加工を施して使用されている。このような及射防止政解に決と

して光学材料の性態両上を目的に発展してきた が、近年各種表示報量の投角性の改良や太陽熱 利用技術園での特殊による反射ロスの減少等。 製の分野においても反射防止の重要性はどみご あまっている。 万独的には、 滞 膜コーティング およびガラスなどの食材表面変成の2通りある。 これらの方法には、② 仮尼折半肢、②多盾子 歩旗、 ゆる孔質層のいずれかによる必要がある。 の低限折出肢は光の子が効果を応用するもので. 概息报事材料(假元化、MikFia、永晶带Al Pj·3 NaF)の数膜を行う。 地の耐としては、 低感折率の合うったポリマーをレンズ表面にコ ーチィングすることにより世界入村舟を大きく り、反射串を低下する方法がある。 パーフルオ ロナチソー2をプラスマ重合独によりレンズ裏 **断にコートさせ、 反射防止機能を付与している。** (Applied Optics, Vol. 15.132, 1976, Wol)

令多層子必様は先の干多理論に基づる高度折塞 頃、 法田折本項を交互に検索したもので、マル チュートと言われる由時である。 これは単層頃

現在使用されている底質材料としては、この他 CAliOi、TiO、ZiOiなとが用いられてい

ゆ多孔質層は、 カラス教面を無機像で延進したときに行られるスケルトン眼で代表されるよう
に、 シリカなど低怒近常新電体の針状またはスポンジ状態速より成る。

低温ブラスマ免報によるシリコン系反射防止 無能症としては、 ()蓄体質面源にオルガノシラ

特別平4-191701(3)

ン電台層を形成をせる方法の時間 〒53-137269年 公租. 0) 素材表質層に含有されている原位子供 無機物をブラスマ外理によって異様表面に出現 させる方法の特別程 56-84723年公母. 6) 基材装 番磨にポリオルガノシロモサンのハーチュート 層を形成させた素材表図をブラズマ処理する方 法の特別 平2-74801号公 権などが 知られ、これら の方法は前法の心または中の方法である。

一方、 フッ 異系化 合物 を 厚い た 万法では、 前述の ブラ ズマ 重合に よる方法 が 生 で、 フッ 異 ガス ブラスマ 込 理による フッ 異 蓄の 様 人に つい ては 数 多く 知 られているが、 その 反射的 止 機 能 は小さい。

これら①、 ②の会成器を絵においては、 ガラ | スレンズでは300~400℃の基礎下で緊要

羽に着昏し、 選 男 な 高 分 子 村 科 の 反 射 防 止 機 館 付 年 に つ い て 鋭 葉 庄 範 園 な 累 旋 的 母 完 を け っ た 結 集 。 コ ー ティ ン グ ま れ た 高 分 子 若 村 と ブ ッ 紫 有 類 面 分 子 化 合 物 と を 旧 時 に 黙 退 ブ ラ ズ マ 蟹 野 ず るこ と に よ っ て ※ 朝 の 為 来 が 得 ら れ る こ と を 見 い 出 し . 本 発 明 を 完 敵 し た。

本名明の自的は、従来の技術である金属圏の異な差を活と用いずに、保湿ブラスマ処理法により、透明な高分子単材表面が吸のポリオルガノシロチサン系ハードコート材のSi-C 統合を分割し、5i-C 結合に変え、また同時に、ファエ石四高分子化合物をも分割し、生成され

また、金属無着観を用いない前述の(.8.8)などの方性では、可提光機、特に400nm~509nm被長帯における光の透過率が他の疲長帯(500nm~790nm)に比べて非常に小さく、見にくいと言う問題点があった。(第1回〇印を限)

本発明をもは上記の点に着言し、 さらに禁正 はブラスチックレンズの将来性および太陽熱料

たフッダ化合物ラシガルがハードコート材のSiと結合し、『FC - SiO』などになる。このようにして持られた砂孔質形の反射防止光学材料は、可視光体、特に490mm~ 500mm 収益幣における光の遺跡形が他の成長帯(500mm~799mm)に比べて非常に大きく、反射率が小さい。このような特徴の反射防止法学材料およびその製造法を提供することにある。

他の目的は、反射防止機能行与後に染色の総な利点を提供することにある。 すなわち、 反射防止体正プラステックレンズを落度者折みの色格に発色可能な利点にある。 また、 乗付扱く でり耐撃矩性が向上され、 / 協水性になり別種性となるなどの利点にある。

一方、 製造法に関しては、 フロンガスに代表されるフッス系有機化合物ガスのブラズマ処理またはブラズマ重合によって気は表面層にフッス基金を導入することはできるが、 特徴昭 52-507

勃那平4-191701(4)

助止光学材料は、可視光線、特に400mm~500mm 成長帯における光の透過事が他の放長帯(500 mm~700mm)に比べて非常に小さい(第1回〇 印参照)。また、本典明のファ器系ガスを同いない、関便で、書品な方法と比較してファ素系ガスを用いる方法ではフッ最素の個人が容易でない。以上のような製法上の利点などもある。

すなわち、3 智能技术リオルガノシロキサンを主成分とするケイ変数系化合物のハードコーティング材によって処理された、透明な高分子材料の類材袋面をフッ要有機高分子化合物と国際に低揚ブラスマ処理し、400ma~500ma较長帯におりる此の透過帯向上を特殊とする反射防止大物およびその製造法である。

機成の放明

本発明の時明なあ分子材料はフィルル ちよびブラステックで比較される個体物質で、 ブラスマ 被処理素材は3 官能性ポリオルガノシ ロキサンモ 主成分とするケィ 繋筒 茶化合物 のハードコーティング材によって処理された、 进引な高分

一波など)があり、しずれの方法も本種明に追 形する。

本発明に用いる含ファ紫脊機器分子化合物 (一般式目) としては、分子内にC-P結合を もつホモボリマーおよびコポリマーのいずれで もよく、一種的なものとしてポリテトラフルオ ロエチレン、 ポリクロはトリフルオロエチレン. ポリピニリダンフルオライド、 チトラフルオロ エチレントヘキサフルオログロベン共産合体、 テトラフルオロエチレン-パーブルオロアルキ ルビニルスーテル共量合体、 テトラフルナロエ チレンーエデレン共産合体、 クロロトリフルオ コエチレンーエチレン共重合体、 ビニリデンフ ルオライドーヘキサフルオロイソフチン共業合 はなどのあ分子材料が挙げられる。 それらの声 分子材料としては、栽植、不根布、フィルム、 ブラステックの個な物質からなる。 また、 会フ ッ 東西分子材料と非フッ 業系属分子材料との提 企業切ら割示される。

3 世紀セポリオルガノシロャサンを主成分と

子が科の異なであり、 無色および有色の葉な E 意味する。

本 残 明 で 何 い ら れ る 程 種 ケ イ 寒 比 合 物 て 一 槌 天 1) と し て は、 メ チルトリ メト キ シ シ ラン・ メ チルトリエト キ シ シ ラン・ シ チルトリエト キ シ シ ラン・ シ メ ト キ シ シ ラン・ シ メ ト キ シ シ ラン・ ビ ニ ル ト リ ア セ ト キ シ シ ラ ン・ セ ニ ル ト リ ア セ ト キ シ シ ラ ン・ セ ニ ル ト リ ア セ ト キ シ シ ラ ン・ オ リ シ ド キ シ フ ロ ピ ル ト リ メ ト キ シ シ ラ ン・ オ リ ジ メ チ ル シ ロ キ サ ン・ テ ト ラ メ チ ル シ ロ キ サ ン・ テト ラ メ チ ル シ ロ カ ひ ロ ル ジ シ ロ キ サ ン な ど が あ る・

本発明で何いられるコーチ (ング はとしては、 円帯ケィ素化合物(一般式))のモノマーおよ びボリマーの場合体で、 3 官銭性ボリオルガノ シロキサンを主成分とするケイ質観系化合物の ハードコーテ (ング材であって、 その処理 はに は追ぶ佐(後療性など)および佐式法(スプレ

特別平4-191701(5)

をおまないガスでも低温ブラスでも壁によってラシガル化し、大気中に取り出すとま酸素と結合であか。 るるいはコート 粉中の酸素と結合して SiO ((例えば Si O、 SiO () なと) の多え質層の反射防止膜を形成すると考えられ、反射防止効果はある。

出力は一般に 5 0 0 ワット以下で 反同される 場合が多いが、 処理時間との 組合せにより 5 的 の性能をうることが可能である。

プラスマ処理時間は最初の獲得や形状および 処理設備などによって異なるが、 適常飲砂から 中致分間であり、 好ましくは 5 分~ 4 分間程度 である。

プラズマ処理にあたり、 電報としては高周度(13.56MHz)、 マイクロ或 (2.45CHz)、 佐田紋(般KH2)などがある。 故電方式としてはクロー放電が育効である。 また、電級の位置については内部気および外部式等とちらの方式でも対いが、内部式の方が操作が容易である。

と認のガス様、ガス流量、出力およびも項母間などのブラスマ処理条件の場合せにより、任意にファ素含有単毛変えることができ、そのような表面薄層の形成状態を得ることができる。 プラスマ状態をブイルムなどのシート状だよ

びブラスチック 表題に 作用させる 場合、 反応 20 の構造、 電声の 種類、 断収 飲、 飲 電 方式 および 電極の 位 産 等 様 々の 通 択 が 可能 て あ り、 と く に 限 定されるもの ではない。

以下、実施的によって本角明モさらに課題に 説明するが、本句明は以下の実施的に限定され もものではない。

以下余白

プラズマ状態を、 登りと合うツ雲有風高分子 化合物の表面に飼料に作用させる場合、 多くの よ) まフッまちきる 退合せかある。 すなわち、 分平化合物の上で無料をフラズマ処理する方法 - これには、 セフッ 単石 概高分子 化合物 と 東村 とが振り合わさっている状態、 および食ブッ男 有在高分子化合物と無材との間に空間がある状 悪でプラスマ 取射する2方法ある。 R) T it o 上で台フッ要有機高分子化台物をブラズマ影響 する方法一これには、 合フッ式有限高分子化合 物と要材とが張り合わさっている状態、 および 含つッ葉 新機 高分子 化合物と 素材との間に 架節 がある状態でプラスで照射する 2 万 恋ある。 て)プラスマ状似中で、 着材(世処現物)の周り は1旬所または数箇所に含つり素有無高分子化 台物が固定されているブラズマ処理方法などが 考えられるが、いずれも本発明法に進する。 · 一 方、 ブ ラ ス マ 反 応 砦 の 錦 造、 電 郷 の 篠 敷、 財政教、 放電形式および電源の位置などさまざ

まの選択が可能である。

美海洲 1

【プラスマ見理臭件】

グロー数電電線が 13.56kHzの内部電磁型単行 平量方式で、 ほ 130maの試料を頻度できるバッチ 式のブラズマ処理拡展 P D - 2 2 0 0 (サムコインターナンのナル 卵製) を用いた。

は任何の平均上にファ素をはを置き、 ブッ素 吸消上に上記のレンズ素はを置き、 ブッ素 収益 とレンズとの間に空間がある状態で ブラズマ 脛 針を行った。

本国気ガス: ○: 20ml/min 狭圧度 : 0.2torr[']

特周平4-191701(6)

出力 : 150W

热圈码筒 : 8分

Dt. 42 31 1

会ファ素 守機 化合物と 5. で ファ 素 厳雄 を 用いずに、 実 密 筋 1. と 詞 様に ア ラ ズ マ 処 優し た。 比 校 別 2

酸素ガスの代わらにプロンカスを飼いて、 それぞれ 比較剤 1 と同様にアラスマ処理した。 比較剤 3

ハードコーティング 存で 処居 ぎれ ていない、 透明 な 36 配 所 38 速 用 ブ ラ ス デ ック レ ン ズ (a = l . 58 、 M R ~ 3) を 用 い . 実 旋 倒 l と 钌 塚 の 美 件 で 返 温 フ ラ ズ マ 気 環 し た。

比较网络

ハードコーティング材で処理されていない。 透明な高圧沢電路正用プラステックレンス (n=1.50、MR = 3) を用い、比較例(と同様の条件で低級プラスで処理した。

比較利写

カードコーティングはで処理されていない。 遊

安定別 | ちょじ比較別 1. 2. 3、 4. 5 で行った 試料についてもれぞれ要面分析を行った 部原、 5 を M による表面観察では、いずれの 試料の 素面にもブラズマエッチンク の凹凸 か 観察された。 また、 E S C A - 8 5 0 (編集 準数 作所)による 表面元素分析の 結果、 実 地別 1 および比較別 2. 3、 5 ではフッ要集の 導入が飛得されたが、比較明 1. 4 には 経 ば てきなかった。

また、これらば料の光透過率および反射率を じ-4000(日立製作所軸)を例定した。

い祖を示し、 皮材防止特果がえられた。 乗時の効果

本発明の特殊は全属部の存空器を出せまった。
従来の技術を用いないで無材表話が成功のケイ器 熱系化合物のよびフッ素智能化合物が抵温ブラ スマ処理によって表面后性化され、反射防止機 能を有するSiOv(耐えはSiO、SiO:なと) およびフッ器器の導入などの多孔試験が繋討る 面に容易に形成されるので真空器等の表型やイ オンプレーティングの高真空ときった必要もない。 そのため、 装置の装置化と幾何の短距化がなく、 料緒を整しない。

また、 異型 発電 活て行った 反射 防止 興能 付 与法では ブラスチック 新材の 島 染性 を 製え、 雑会性 に なる のに 対 して、 本 発明 活で は フラスチック 累材の 島 染性 を 変える こと が ない なと あくの 特徴を ちしている。

ーガ、 フッ 貫系ガスを用いる方法に対して、 フッ 異系ガス を用いない本 発明性は、 間便でき 品にフッ 悪害の 母人 が可能 な 特徴 を有して いる。 また鬼材については、 点に感を用レンズに別るものでなく、 終えばサンシャイン計画の 1 分野である大陽吸尿的心裏的複数など、 その心層を選及多数に従っている。

1. 新斯及图画の説明

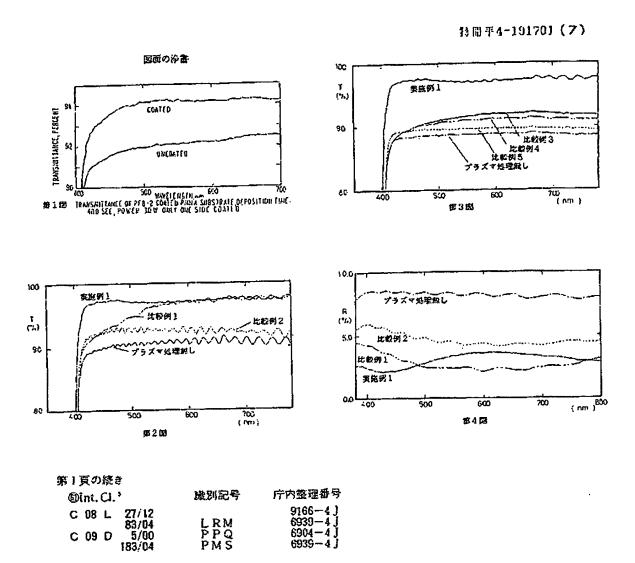
果1回は、 特別収52・53733号公役に開示されて いる道道事名をデザグラフである。

第2回は、実施的)および比較的)、2で名理された状科およびブラズマ名理なしのは斜の350 am~780 nm m 成長帯における遺迹 電光を、また第3回は実施的 1 および比較削3、 4. 5 で無理をれたは料およびブラズマ及理なりの試料の350 q m ~780 nm m 成長等における通過電光を示すグラフである。

第4四は、実施的18よび比較例1、2で知道 された試料ちよびアラズマ処理なしの気料の 5500 m~ 7800e家長毎における反射率 % を示すグラフで ある。

经股票股份 医阴极 医

BEST AVAILABLE COPY



BEST AVAILABLE COPY

特別平4-191701(8)

手級 韓 正 章 (方式)

早成3年4月3日

特許疗其官

1. 事作の表示 甲戌2年仲紫電第324149号



2. 異切の名称

ハッパーサッカビッチ「リッ ・リケー性サ 反射略正光学科科およびその製造出

3. 関正をする者 特別の原人

1446 00-00 1

対しかが行うを可 権作集動の事本可4 T 目 4 - 6

佐府 (周所) 〒311 - 70¹ - 庆名 (名称)

4. 細定命令の日付(発送日) 平成3年3月12日

5. 特定の対象 原置

6、神経の内容

国面も財体付着取のとおり制造する。

